

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-275483

⑬ Int.CI.
D 06 N 3/00
D 04 H 1/48

識別記号 DAE
厅内整理番号 7365-4F
7038-4L

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 皮革様シート状物およびその製造方法

⑯ 特願 昭60-116777

⑰ 出願 昭60(1985)5月31日

⑱ 発明者 西川 敏男 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲ 発明者 今井 史朗 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑳ 発明者 八木 健吉 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ㉑ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名称

皮革様シート状物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 最表面から50ミクロンまでの表面層において、極細纖維の見掛け密度が0.20g/cm²以上、合成樹脂の見掛け密度が0.50g/cm²以下であり、かつカゼイン系樹脂を1g/cm²以上含有してなる表面層を少なくとも片面に有することを特徴とする皮革様シート状物。

(2) 最表面から30ミクロンまでの表面層における極細纖維の見掛け密度が0.20g/cm²以上である特許請求の範囲第(1)項記載の皮革様シート状物。

(3) 最表面から50ミクロンまでの表面層における極細纖維の交絡点間距離が200ミクロン以下に交絡している特許請求の範囲第(1)項記載の皮革様シート状物。

(4) 少なくとも下記①～④の各工程を組合せることを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

① 極細纖維または極細纖維形成型纖維が三次元交絡した構造を有する纖維質シートを得る工程。

② 纖維質シートの表面に高速流体流を噴き当てる纖維の枝分れおよび／または交絡を行なう工程。

③ 合成樹脂を纖維質シートに付与する工程。

④ カゼイン系樹脂を少なくとも表面層において、固型分にて1g/cm²以上付与する工程。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、緻密で、充実感に富んだ表面層を有する皮革様シート状物に関するものである。更に詳しくは、通気・透湿両特性を兼ね備え、かつ表面強度にも優れ、緻密で充実感に富んだ表面層を有する柔軟な皮革様シート状物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、表面層を有する（スムース調）皮革様シート状物に関しては、不織布または編・織物などの纖維集合体に弹性重合体を含浸および／ま

たは塗布し、これを凝固して得られた基体上に、ポリウレタンなどの樹脂からなる厚みのある多孔質、あるいは非多孔質の層を積層一体化して表面層を形成する方法が数多く提案されて来た。しかし、かかる皮革様シート状物は、通気性、透湿性に乏しく、これらの欠点を改良するため、表面層用樹脂に吸湿性の大きな樹脂を用いる（特公昭53-29710号公報など）方法などが提案されているが、表面層がポリウレタン弹性体で形成されているため、これに基づくゴム感の強い風合とタッチは避けられなかつた。また、表面強度も十分なものではなく、通気性が無いため“ムレ”に対しても不十分なものであった。一方、通気性を保持させるため、表面層を多孔質層のみで形成させたり、或いは表面層に微細孔を設ける（特公昭47-46774など）などの方法では十分な表面強度を有することができなかつた。この様に従来の皮革様シート状物では、ゴム的反発感がなく、緻密で充実感に富んだ表面感触を有し、通気性、透湿性を備え、かつ表面強度にも優れた柔軟な皮

革様シート状物は得られなかつた。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は、通気性、透湿性を備え、かつ表面強度にも優れ、ゴム的反発感がなく緻密で充実感に富んだ表面感触を有する柔軟なスムース調の皮革様シート状物を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、最表面から50ミクロンまでの表面層において、極細繊維の見掛け密度が0.20g/cm²以上、合成繊維の見掛け密度が0.50g/cm²以下であり、かつカゼイン系樹脂を1g/cm²含有してなる表面層を少なくとも片面に有する皮革様シート状物に関するものである。

すなわち本発明の皮革様シート状物は、その表面層が緻密に交絡した極細繊維および／またはその束と、合成樹脂との複合体で形成され完全に該最表面が合成樹脂被膜で覆われることなく、かつ該複合体表層部がカゼイン系樹脂にて被覆および／または目留めされていることを基本としている。このことによりはじめて、通気性、透湿性を備え、

表面強度にも優れ、緻密で充実感に富んだ表面感触を有する柔軟な皮革様シート状物を提供することが可能となったのである。

本発明で用いる極細繊維は、スーパードローあるいはメルトブローなどの方法で直接製造したもの、または、海島型混合糸系繊維、菊花状断面繊維、高分子配列体繊維などの極細繊維形成型繊維を用い、これを適当な段階で極細繊維に変成してもよい。極細繊維の繊度は、0.2デニール以下が好ましく、特に0.05デニール以下の場合、よりしなやかな風合、なめらかな表面を有する皮革様シート状物が得られるため好ましい。

本発明の皮革様シート状物の表面層における繊維構造は、極細繊維および／またはその束が緻密に交絡しており、該シート状物の最表面から50ミクロンまでの表面層において0.20g/cm²以上の見掛け密度を有することが必要である。該見掛け密度が0.20g/cm²未満の場合、銀面層のゴム反発感が強く、又十分な表面強度が得られない。特に最表面から30ミクロンの表面層におい

ても、極細繊維の見掛け密度が0.20g/cm²以上あるのが好ましい。かかる極細繊維の見掛け密度を測定する方法としては、該シート状物の断面を走査型電子顕微鏡で約1000倍に拡大し、該繊維の断面における占有率から求めることが出来る。本発明においては各方向の断面10枚の平均値としてこれを求めている。

更に極細繊維および／またはその束は緻密に交絡している程、表面層の強度が優れたものとなり、揉み剪断などの作用が加わっても表面層に亀裂が発生しにくく、耐久性に優れる。その交絡密度は、特開昭58-191280号に記載されている繊維交絡点間距離で200ミクロン以下、特に100ミクロン以下が好ましい。

こうして最表面から50ミクロンまでの表面層において見掛け密度が0.20g/cm²以上で、好ましくは緻密に交絡した繊維構造体と後述するポリウレタンなどの合成樹脂とカゼイン系樹脂との複合体によって形成された表面層を有する皮革様シート状物によって本発明の目的は達成される。

この際、合成樹脂の銀面最表面から50ミクロンまでの表面における見掛け密度は0.50g/cm³以下が必要である。0.50g/cm³を越えると合成樹脂の特性が顕著に現われ、ゴム的反発感が強くなりすぎたり、また風合が硬くなりすぎて好みたくない。0.30g/cm³以下の見掛け密度であればより好ましい。

なお、本発明に用いる合成樹脂としては、ポリウレタンをはじめ、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル共重合体、ネオプレン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエン共重合体、ポリアミノ酸ポリウレタン共重合体、シリコン樹脂などを用いることができる。中でもポリウレタンは耐屈曲性などに優れた表面層が得られるのでより好ましい。

合成樹脂の表面層における構造は、多孔質構造、非多孔質構造あるいはこれらの組合わさった構造のいずれでも良いが、ごく少量の非多孔質構造からなるものがより好ましい。肝要な点は該樹脂と繊維構造体とが複合一体化されて銀面層が形成さ

少なくとも下記①～④の各工程を組合せることにより得ることができる。

- ① 極細繊維または極細繊維形成型繊維が三次元交絡した構造を有する繊維質シートを得る工程。
- ② 繊維質シートの表面に高速流体流を噴き当て繊維の枝分れおよび／または交絡を行なう工程。
- ③ 合成樹脂を繊維シートに付与する工程。
- ④ カゼイン系樹脂を固型分にて1g/cm²以上付与する工程。

一例として有用な本発明の皮革様シート状物の製造方法を以下に詳述する。

まず極細繊維形成型繊維を例えば特公昭47-37648号公報に示された紡糸装置で製造し、ステーブルにした後カード、クロスラッパーを通してウエーブを形成し、さらにこれにニードルパンチを行ない、三次元交絡した構造を有する繊維質シートを形成する。

次に、該繊維質シートに高速流体流を接触させて銀面層に相当する部分を極細繊維および／また

れていることである。銀面表面部が合成樹脂層だけで形成されたもの、或いは合成樹脂で完全に被覆されたものにおいては、本発明に用いるカゼイン系樹脂の効果は全く現われない。極細繊維構造体と合成樹脂との複合体層にカゼイン系樹脂を“目留め”的に複合することにおいて始めて緻密で充実感に富んだ表面層が得られ、表面のタッチもしなやかでゴム様のヌメリ感もなく、更に深い光沢が発現し、本発明の目的が達成される。この場合、カゼイン系樹脂が1g/cm²未満では十分な効果が得られない。

本発明でいうカゼイン系樹脂とは、天然の牛乳から得られる両性蛋白質であっても、またカゼインを変性した樹脂でもよい。本発明で用いるカゼインは、溶解性、膠着性などから脂肪分および／またはカルシウム分の少ないものがより好ましい。また該カゼインをホルマリンなどで部分架橋させたものは、耐水性、耐熱性などが優れることから特に好ましい。

本発明の皮革様シート状物の製法は、具体的に

はその束に枝分れさせると同時に緻密に交絡させる。用いる高速流体流は、取扱い易さ、コスト、エネルギーの点から水が最も好ましい。

しかる後、該繊維質シートにプレスなどの処理を施し、表面の平滑化を行ない、次いで合成繊維の溶液又は分散液を付与する。その後加熱加圧ホールにより繊維と樹脂とを一体化せしめると共に表面の平滑化を行なう。この際、表面にシボ模様のあるエンボスロールを使用すると、平滑化とシボ賦型が同時に実現されるので好ましい。

次いで、合成樹脂は溶解させないが、極細繊維形成型繊維の一部成分を溶解する溶剤で処理し、該極細繊維形成型繊維の極細化を行なう。かかる極細化処理は高速流体流を作用させる前に行なつてもよい。この場合は低い流体圧で高度に極細繊維を交絡させることができる。

また、バインダーとして、合成樹脂を付与する場合、かかる付与する工程順については特に限定はないが、高速流体流を処理した後、合成樹脂を付与し、かかる後極細化処理すると、得られた繊

維シートは、極細纖維とバインダー樹脂との間に空間ができ、相互に自由度が増し、柔軟な風合を得られることから好ましい。もちろんバインダーを付与しない場合は、非常に柔軟な風合を得られることから好ましい。

こうして得られた皮革様シート状物を、必要により染色し、色付けを行なった後、カゼイン系樹脂を特に表面層において固型分にて $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上付与し、表面層の緻密化を行なわしめる。この際、ホルマリンなどにより該カゼインを架橋させると、耐水性、耐熱性、耐薬品性、耐傷性などが優れたものとなるので好ましい。更に適当な温度と圧力下でプレスすると表面に深い光沢が得られるので特に好ましい。

[実施例]

以下に示す実施例は、本発明をより明確にするためのものであって、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

極細纖維成分としてナイロン-6が40部、海

た。

こうして得られた皮革様シート状物を更に、1%アンモニア水100部に対しカゼイン7部の割合で調合したカゼインの水懸濁液をスプレーで付与した後、4%のホルマリン水溶液を付与して乾燥させた。しかる後カレンダーロールにて表面の平滑化処理を施した後、揉み加工を施して仕上げた。

得られた皮革様シート状物は、柔軟な風合を有し、深い光沢があり、緻密で充実感に富んだ感触のある銀面を備えたものであった。しかも透湿度 $6.950\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、通気度80秒（ガーレ法による測定）と透湿・通気両特性を兼ね備え、かつ引抜きに対する耐傷性も非常に優れていた。

この皮革様シート状物の表面層50ミクロンの纖維の見掛け密度を測定したところ、 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ であり、ポリウレタンの見掛け密度は $0.06\text{g}/\text{m}^2$ であり、カゼインは $2\text{g}/\text{m}^2$ 含有されていた。また該極細纖維の纖維交絡点間距離は96ミクロンであった。

成分としてポリスチレンが60部からなる割合で1フィラメント中に7本の島成分を有し、更にその島成分中に極細纖維から多数含まれる形態の高分子配列体纖維の4.0テニール、51mmのステープルを用い、カード・クロスラッパーを通してウェブを形成した後、ニードルパンチすることにより、目付 $418\text{g}/\text{m}^2$ 、見掛け密度 $0.18\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を得た。

この不織布の両面に各々1回、孔径0.25mm、ピッチ2.5mmのノズルを用いて $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧の高速水流をノズルを移動させながら噴射接触させた。

次いで、該不織布を95℃の熱水中にて28%収縮させ、乾燥させた後、プレスし表面を平滑にした。しかる後該表面に架橋型ポリエステル系ポリウレタンを固型分で $2\text{g}/\text{m}^2$ 、次いでポリエーテル系ポリウレタンを固型分で $1\text{g}/\text{m}^2$ 付与し、エンボスロールにて皮革様シボ模様を型押しした。

その後、トリクロルエチレンにて海成分をほぼ完全に抽出除去し、ワインス型染色機にて染色し

比較例 1

実施例1でカゼインを付与しなかった以外は実施例1と同様に処理し、染色後平滑化処理を施した後、揉み加工して仕上げた。

得られたシート状物は、透湿性、通気性の両特性は備えているものの、表面の緻密感が実施例1のシート状物に比較して劣り、光沢も今一つ鈍く高級感に欠けていた。

実施例 2、比較例 2

実施例1と同等の不織布A、Bを用い、不織布A（実施例2）は、実施例1と同様の高速流体処理を行なった。

一方、不織布B（比較例2）は流体処理を行なわずに、熱水中にて収縮させた。しかる後、不織布A、Bにエステル系ポリウレタン溶液を含浸し、水中にて凝固し、脱溶媒後乾燥した。ポリウレタンの付着量はナイロン極細纖維に対しそれぞれ17部と、30部であった。

次に不織布Aの一方の表面にポリエステル系ポリウレタンを固型分にて $4\text{g}/\text{m}^2$ 付与した後、工

特開昭61-275483(5)

ンボスロールにて皮革様シボ模様を型押しした。しかる後トリクロルエチレンにて海成分を抽出除去した。

不織布Bは両面を軽くバッフィングした後、海成分を抽出除去した後、シボ模様を有する離型紙上にポリエステル系ポリウレタンを固型分にて5g/m²塗布した後、二液性ポリウレタンを20g/m²塗布し、今だ完全に乾燥しない間に該シートを張り合せ、しかる後離型紙をはがした。

こうして得られたシート状物A、Bの両者の表面に、カゼイン7%含有懸濁液を付与後、ホルマリン4%水溶液を各タスプレーにて付与、乾燥し熱プレス、揉み処理を施して仕上げた。

本発明のシート状物Aは、高級天然皮革に類似した緻密さで充実感に富み、艶のある外観品位を呈し、透湿性(5800g/m²・24hr)、通気性(140秒)とも兼ね備え、靴にして着用したところ、ムレ感もなく耐傷性にも優れていた。一方、比較例のシート状物Bは揉み処理の段階でカゼインがところどころはがれ、外観品位もピニルライクで

て形成しているので、光沢に深みがあり、緻密で充実感に富んだ外観品位を呈し、しかも透湿性、通気性の両特性を兼ね備えている。従って、“ムレ”ることなく、又、耐傷性、耐屈曲性にも優れているため、衣料用をはじめ、靴用甲皮、カバン、ベルト、袋物などの用途に好ましく用いることができる。

高級感に乏しく、通気性も全く無いため靴にして着用したところ“ムレ”的ひどいものであった。

これらのシート状物A、Bの表面層50ミクロンにおける各特性は第1表の通りであった。

第1表

	シート状物A (実施例2)	シート状物B (比較例2)
繊維の見掛け密度	0.45g/cm ²	0.06g/cm ²
繊維交絡点間距離	98ミクロン	*1
合成樹脂の 見掛け密度	0.14g/cm ²	0.52g/cm ²
カゼイン含有量	6g/m ²	10g/m ²

*1 バフして最表面の繊維は立毛状態となつてあり交絡していない。

[発明の効果]

本発明の皮革様シート状物は、その表面層を最表面から50ミクロンまでの表面層において、繊維の見掛け密度が0.20g/cm²以上の繊維構造体と見掛け密度0.50g/cm²以下の合成樹脂と1g/m²以上のカゼイン系樹脂との複合体によつ

特許出願人 東レ株式会社